

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11236408 A
(43) Date of publication of application: 31.08.1999

(51) Int. Cl C08F 4/642
C08F 10/00

(21) Application number: 10039427
(22) Date of filing: 20.02.1998

(71) Applicant: NIPPON POLYOLEFIN KK
(72) Inventor: OHIRA HIROYUKI
KIBINO NOBUYUKI
SAKURAGI TSUTOMU
INASAWA SHINTARO

**(54) CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION
AND PRODUCTION OF POLYOLEFIN**

(57) Abstract:

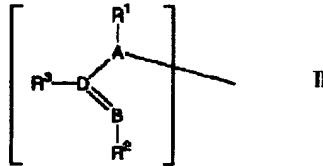
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst capable of forming a polyolefin having a high molecular weight in high activity by allowing a carrier to carry a specific amidine derivative and an organic aluminum hydroxy compound or the like.

SOLUTION: This catalyst is obtained by allowing (C) a carrier to carry (A) an amidine derivative of a transition metal compound preferably of formula I [M is a group IV transition metal in the periodic table; L is formula II (R¹ and R² are each a hydrocarbon, an alkylsilyl or the like; A and B are each a group XV atom, D is a group XIV atom, with the proviso that A is bonded to M, and B coordinates with M by a lone electron-pair or is bonded thereto by other means; R³ is H, a halogen or the like); Cp is cyclopentadienyl or the like; (m) is 1 or 2; when

(m) is 1, (n) is 1, and when (m) is 2, (n) is 0; X¹ and X² are each H, a halogen, an organic metalloid or the like], and (B) at least one kind of compound selected from (i) an organic aluminum hydroxy compound, and (ii) a compound capable of forming an ion pair by reacting with the component A.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(L) + (C p) + MX¹X² I



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-236408

(43)公開日 平成11年(1999)8月31日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 F 4/642
10/00

識別記号

F I
C 08 F 4/642
10/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全10頁)

(21)出願番号

特願平10-39427

(22)出願日

平成10年(1998)2月20日

(71)出願人 395018767

日本ポリオレフィン株式会社
東京都港区虎ノ門一丁目26番5号

(72)発明者 大平 博之

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ
オレフィン株式会社大分研究所内

(72)発明者 素野 信幸

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ
オレフィン株式会社大分研究所内

(72)発明者 横木 努

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ
オレフィン株式会社大分研究所内

(74)代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

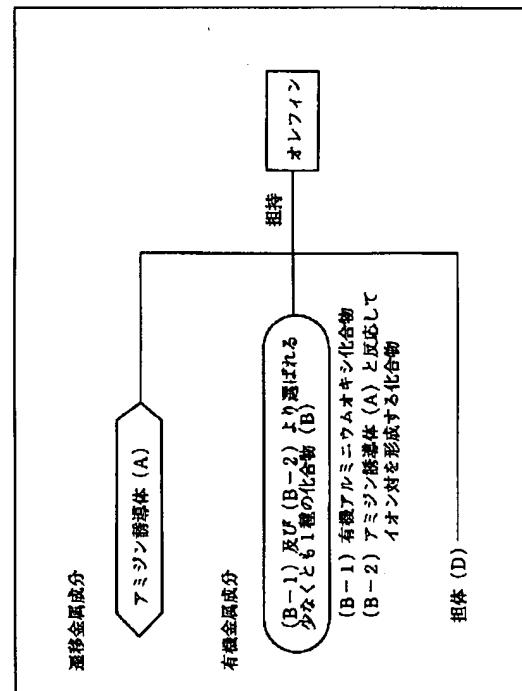
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒及びポリオレフィンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 工業プロセスを効率的に実施できる50℃程度以上の反応温度で高活性に、かつ高分子量のポリオレフィンを製造できる触媒の提供。

【解決手段】 周期律表第4族遷移金属を有するアミジン誘導体(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)及び前記アミジン誘導体(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、担体(D)とからなり、アミジン誘導体(A)及び化合物(B)が担体(D)に担持されていることを特徴とするオレフィン重合用触媒。



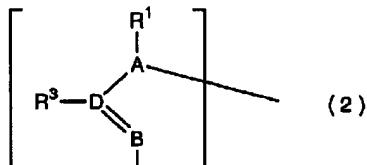
【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表第4族遷移金属を有するアミジン誘導体(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)及び前記アミジン誘導体(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、担体(D)とからなり、アミジン誘導体(A)及び化合物(B)が担体(D)に担持されていることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 アミジン誘導体(A)が、一般式(1)

【化1】 $(L)_m (Cp)_n MX^1 X^2$ (1)

[式中、Mは周期律表の第4族の遷移金属であり、
Lは式(2)



(式中、R¹及びR²は同じでも異なってもよく、それぞれ炭化水素基、アルキルシリル基、またはアルキルゲルミル基であり、

A及びBは同じでも異なってもよく、それぞれ15族の原子であり、

Dは14族の原子であり、

AはMに結合しており、Bは孤立電子対により配位しているか、またはM、A、D及びB間で共鳴している場合にはその共鳴により結合しており、

R³は、水素原子、ハロゲン原子、有機メタロイド基、アルコキシ基、アミノ基、炭化水素基、またはヘテロ原子含有炭化水素基である。)で示される基であり、

Cpは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、または置換フルオレニル基であり、

mは1または2であり、

nはmが1の時は1であり、mが2の時は0であり、mが1の時には、L基とCp基との間で架橋していくてもよく、mが2の時には、L基とL基との間で架橋していくてもよく、

X¹及びX²は同じでも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、有機メタロイド基、アルコキシ基、アミノ基、炭化水素基、またはヘテロ原子含有炭化水素基である。]で示される遷移金属化合物である請求項1に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項3】 有機リチウム、有機マグネシウム及び有機アルミニウムの中から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物(C)を含有する請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の触媒を使用することを特徴とするポリオレフィンの製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオレフィン重合用触媒及びポリオレフィンの製造方法に関する。更に詳しくは、高活性で、かつ高分子量のポリオレフィンを得ることができるオレフィン重合用触媒及びその触媒を使用するポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】オレフィン重合用の均一系触媒として、メタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物との組み合わせからなる触媒が広く知られている。例えば、特開昭58-19309号、特開昭60-35007号、Makromol. Chem. Rapid Commun., 9, 457-461(1988)等に、種々のメタロセン化合物と線状あるいは環状有機アルミニウムオキシ化合物とからなるオレフィン重合触媒についての報告がなされている。しかしながら、これらの従来技術で用いられているビスシクロペンタジエニル錯体系では、工業プロセスにおいて効率的な50℃～200℃の反応温度で重合を行なった場合、高分子量のポリオレフィンを得ることができない。

【0003】また、特開平7-2917号において、窒素原子上にトリメチルシリル基を有するアミディナト系錯体、具体的にはビス(N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、ビス(N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジトリフラーート、(シクロペンタジエニル)(N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナト)チタニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナト)ジルコニウムクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナト)チタニウムジクロリドを用いた重合により高分子量ポリオレフィンが得られることが記載されているが、重合活性が低いため工業的な生産には利用できない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、工業プロセスを効率的に実施できる50℃程度以上の反応温度で高活性に、かつ高分子量のポリオレフィンを製造できる触媒系を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定のアミジン誘導体(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)及び前記アミジン誘導体と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とを担体(D)に担持してなる触媒が目的にかなうことを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下に示すオレフィン重合用触媒及びポリオレフィンの製造方

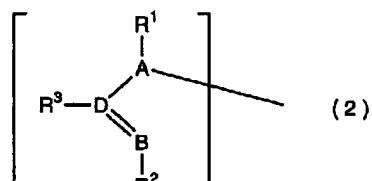
法を提供するものである。

【0006】1) 周期律表第4族遷移金属を有するアミジン誘導体(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)及び前記アミジン誘導体(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、担体(D)とかなり、アミジン誘導体(A)及び化合物(B)が担体(D)に担持されていることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

2) アミジン誘導体(A)が、一般式(1)

【化2】 $(L)_m(Cp)_nMX^1X^2$ (1)

【式中、Mは周期律表の第4族の遷移金属であり、Lは式(2)



(式中、R¹及びR²は同じでも異なってもよく、それぞれ炭化水素基、アルキルシリル基、またはアルキルゲルミル基であり、A及びBは同じでも異なってもよく、それぞれ15族の原子であり、Dは14族の原子であり、AはMに結合しており、Bは孤立電子対により配位しているか、またはM、A、D及びB間で共鳴している場合にはその共鳴により結合しており、R³は、水素原子、ハロゲン原子、有機メタロイド基、アルコキシ基、アミノ基、炭化水素基、またはヘテロ原子含有炭化水素基である。)で示される基であり、Cpは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、または置換フルオレニル基であり、mは1または2であり、nはmが1の時は1であり、mが2の時は0であり、mが1の時には、L基とCp基との間で架橋していくてもよく、mが2の時には、L基とL基との間で架橋していくてもよく、X¹及びX²は同じでも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、有機メタロイド基、アルコキシ基、アミノ基、炭化水素基、またはヘテロ原子含有炭化水素基である。】で示される遷移金属化合物である前記1に記載のオレフィン重合用触媒。

3) 有機リチウム、有機マグネシウム及び有機アルミニウムの中から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物(C)を含有する前記1または2に記載のオレフィン重合用触媒。

4) 前記1乃至3のいずれかに記載の触媒を使用することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【0007】

【発明の具体的説明】以下に、本発明に係るオレフィン重合触媒とそれを用いたポリオレフィンの製造方法について具体的に説明する。本発明の触媒成分(A)の第4

族遷移金属のアミジン誘導体は、周期律表の第4族遷移金属を含む各種アミジン系誘導体化合物をいい、中でも下記一般式(1)で示される遷移金属化合物が好ましく用いられる。

【化3】 $(L)_m(Cp)_nMX^1X^2$ (1)

【式中の記号は前記と同じ意味を表わす。】

上記式中、Mが表わす周期律表の第4族の遷移金属とはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。L(一般式(2))の基中、R¹及びR²が表わす炭化水素基とは、炭素数1~20を有するアルキル、アルケニル、アリール、置換アリール、アリールアルキルなどが例示できる。

【0008】本発明において、R¹およびR²がアリール基または置換アリール基であることが高活性に、かつ高分子量のポリオレフィンを得るために好ましい。アリール基の置換基としては、ハロゲン原子またはアルキル基が挙げられる。好ましいR¹およびR²としては、フェニル基、フルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、メチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、ナフタレン基、フルオロナフタレン基、アントラセニル基等が例示できる。また、R³としては、水素原子、アルキル基、アリール基または置換アリール基が好ましい。

【0009】一般式(1)で示される遷移金属化合物について、Mがジルコニウムである場合の具体的な化合物としては、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(ノルマルブロピルシクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(ノルマルブチルシクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(インデニル)

(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(トリメチルインデニル)

(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(ベンタメチルシクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(フルオロフェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(ベンタメチルシクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(フルオロメチルフェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(ベンタメチルシクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(ベンタメチルシクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(フルオロナフタレン)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(ベンタメチルシクロペンタジエニル)

(N, N'-ビス(ナフタレン)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(ベンタメチルシクロペンタジエニル)

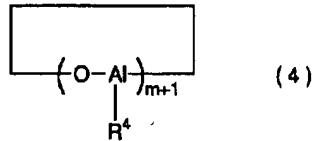
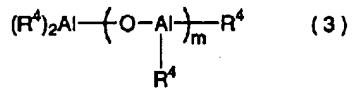
(N, N'-ビス(フルオロナフタレン)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)

(N, N' - ピス (ナフタレニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル) (N, N' - ピス (フルオロナフタレニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル) (N, N' - ピス (アントラセニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、(ペントメチルシクロペンタジエニル) (N, N' - ピス (アントラセニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、ビス (N, N' - ピス (フェニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、ビス (N, N' - ピス (ナフタレニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、ビス (N, N' - ピス (アントラセニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、ビス (N, N' - ピス (フルオロフェニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、ビス (N, N' - ピス (メチルフェニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (N, N' - ピス (フェニル) アミディナト) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (N, N' - ピス (フェニル) アミディナト) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (N, N' - ピス (フェニル) アミディナト) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (インデニル) (N, N' - ピス (フェニル) アミディナト) ジルコニウムジクロリド、ビス (N, N' - ピス (フェニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (N, N' - ピス (フェニル) アミディナト) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス (N, N' - ピス (フェニル) アミディナト) ジルコニウムジクロリド等が例示できる。

【0010】好ましくは、(ペントメチルシクロペンタジエニル) (N, N' - ピス (フェニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリド、ビス (N, N' - ピス (フェニル) ベンズアミディナト) ジルコニウムジクロリドである。本発明において使用できる第4族の遷移金属Mがハフニウム及びチタニウムである一般式(1)の遷移金属化合物の例としては、上記のジルコニウム化合物の具体例でジルコニウムをハフニウムあるいはチタニウムに置換したものが挙げられる。

【0011】本発明において用いられる成分 (B-1) の有機アルミニウムオキシ化合物としては通常アルミニキサン系化合物が好ましく用いられる。上記のアルミニキサンの代表例は一般式(3) または一般式(4) で示される有機アルミニウム化合物である。

【0012】



【0013】式中、R⁴は、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基である。ここで炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基などを挙げることができ、メチル基、イソブチル基が好ましい。ただし、同一式に複数存在するR⁴は同一でも異なってもよい。すなわち、異なる炭化水素基などの置換基を任意に含有してもよく、例えば異なる炭化水素基を有する繰り返し単位をブロック的に結合したものであってもよいし、規則的あるいは不規則的に結合したものであってもよい。mは1から100であり、好ましくは4以上、とりわけ8以上が好ましい。

【0014】この種の化合物の製法は公知であり、例えば結晶水を有する塩類 (硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物) の炭化水素溶媒懸濁液に有機アルミニウム化合物を添加して得る方法や、炭化水素溶媒中で有機アルミニウム化合物に、固体、液体あるいは気体状の水を作用させる方法を例示することが出来る。この場合、アルミニキサンとして、一般式(3) 及び(4) の化合物を2種、あるいはそれ以上を混合して用いても良い。

【0015】アルミニキサンを製造する際に用いる有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニクムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリールオキシドなどの中から選ばれる。その中でトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムから選ばれるのが好ましい。

【0016】また、アルミニキサンの製造の際に用いられる炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キレンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、シクロ

ペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素等を例示できる。これらの溶媒のうち、芳香族炭化水素が好ましい。

【0017】本発明で用いられるアミジン誘導体（A）と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B-2）としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物及びカルボラン化合物を挙げることができる。

【0018】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボラン、トリス（3, 5-ジメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、MgCl₂、Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃などが例示できる。

【0019】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリノルマルブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが例示できる。

【0020】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスノルマルブチルアンモニウム（1-カルベドデカ）ボレート、トリノルマルブチルアンモニウム（トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ）ボレートなどが例示できる。

【0021】上記のようなアミジン誘導体（A）と反応してイオン対を形成する化合物（B-2）は、2種以上混合して用いることができる。また、WO96/41808に示されるような担体と反応性のあるボレート化合物を用いても良い。

【0022】本発明に係る担体（D）は、多孔質微粒子状担体であり、重合媒体中で固体であるものが良く、無機酸化物、無機塩化物、無機炭酸塩、無機硫酸塩、あるいは有機物ポリマーから選ばれる。無機酸化物としては、例えはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、CaOの無機酸化物あるいはSiO₂-Al₂O₃、SiO₂-MgO、SiO₂-ZrO₂、SiO₂-TiO₂、SiO₂-CaO、Al₂O₃-MgO、Al₂O₃-ZrO₂、Al₂O₃-TiO₂、Al₂O₃-CaO、ZrO₂-TiO₂、ZrO₂-CaO、ZrO₂-MgO、TiO₂-MgO等の複合酸化物、塩化マグネシウム等の無機塩化物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム等の無機炭酸塩、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機硫酸塩が例示できる。有機ポリマー担体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの微粒子が例示できる。こ

れらの中で無機酸化物、特にSiO₂、Al₂O₃及びその複合酸化物から選ばれることが望ましい。

【0023】本発明に係る多孔質微粒子は、平均粒子径が1~300μm、好ましくは10~200μm、より好ましくは20~100μmである。また比表面積が10~1000m²/gの範囲であることが好ましく、更に100~800m²/gの範囲であることが好ましく、特に好ましくは、200~600m²/gの範囲である。また、細孔体積については、0.3~3cm³/gの範囲であることが好ましく、更に0.5~2.5cm³/gの範囲であることが好ましく、特に好ましくは、1.0~2.0cm³/gの範囲である。

【0024】本発明に係る好ましい担体であるSiO₂、Al₂O₃及びその複合酸化物は処理条件によって吸着している水の量や、表面水酸基の量が異なってくる。これら的好ましい範囲としては、含水量が5重量%以下であり、表面水酸基量が表面積に対して1個/(nm)²以上である。含水量及び表面水酸基の量をコントロールするには、焼成温度や焼成時間の選択、有機アルミニウム化合物や有機ホウ素化合物などで処理することで行える。

【0025】本発明に係るポリオレフィン重合用触媒における成分（A）と成分（B）との使用割合は、成分（B-1）の場合には、モル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:10~1:1000の範囲が望ましく、成分（B-2）の場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましい。

【0026】本発明に係るオレフィン重合用触媒における成分（B）と担体（D）との使用割合は、成分（B-1）の場合には、重量比で好ましくは1:0.5~1:100、より好ましくは1:1~1:10の範囲が望ましく、成分（B-2）の場合には、重量比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:5~1:100の範囲が望ましい。また、成分（A）と担体（D）との使用割合は、重量比で好ましくは1:5~1:1000、より好ましくは1:10~1:500の範囲が望ましい。

【0027】本発明に係る接触方法は、(1)成分（B）と成分（A）とを接触させた後、担体（D）に担持させる方法、(2)成分（B）を担体（D）に担持した後、成分（A）を担持させる方法、(3)成分（A）を担体（D）に担持した後、成分（B）を担持させる方法、の中から選ぶことが望ましい。特に、(1)、(2)の方法が望ましく、(2)の方法が最も望ましい。

【0028】本発明に係る各触媒成分の接触は、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素中で行なうことが望まし

い。方法(1)または(3)の場合は、芳香族炭化水素を用いるのが好ましい。方法(2)の場合、成分(A)を担体(D)に担持する際は、芳香族炭化水素を用いるのが好ましいが、成分(A)を担持させる際は、成分(A)が脂肪族炭化水素に溶解するのであれば、脂肪族炭化水素を用いた方が工業的に有利である。接触する際の温度は、-70℃～200℃、好ましくは、-20℃～120℃であり、各工程での接触時間は、10分から10時間であることが好ましい。

【0029】本発明において各成分、特に成分(A)を担体(D)上に担持することが重要である。そのため各成分を担体に接触させた後、ろ過あるいは溶媒留去を行ない、触媒成分より溶媒を除くことが望ましい。

【0030】本発明に係るオレフィン重合用触媒に用いられる有機リチウム、有機マグネシウムおよび有機アルミニウムの中から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物(C)は、具体的に以下に例示される。

【0031】有機リチウムとしては、メチルリチウム、エチルリチウム、ノルマルプロピルリチウム、ノルマルブチルリチウム、イソブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ノルマルペンチルリチウム、イソペンチルリチウム、ネオペンチルリチウムの中から選ばれる。この中で、ノルマルブチルリチウム、tert-ブチルリチウムが好ましい。

【0032】また、有機マグネシウムとしては、ノルマルブチルエチルマグネシウム、ジ-sec-ブチルマグネシウム、ノルマルブチル-sec-ブチルマグネシウム、ジ-tert-ブチルマグネシウム、ジネオペンチルマグネシウム、ジノルマルヘキシルマグネシウムの中から選ばれる。この中で、ノルマルブチルエチルマグネシウム、ジ-sec-ブチルマグネシウム、ジノルマルヘキシルマグネシウムが好ましい。

【0033】更に、有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウムの中から選ばれる。この中でトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。また、上記のような成分(C)は、2種以上混合して用いることができる。

【0034】成分(A)と成分(C)の使用割合は、モル比で好ましくは1:10～1:10000、より好ましくは1:100～1:10000の範囲が望ましい。本発明の方法を用いることにより、エチレンの単独重合及び他のα-オレフィンとの共重合を行うことができるが、共重合を行う際に用いられるα-オレフィンは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オ

クテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエンなどのオレフィン類、環状オレフィン類、ジエン類を例示することができる。これら2種以上のコモノマーを混合してエチレンとの共重合に用いることもできる。

【0035】本発明において用いられる重合方法は、溶液重合、スラリー重合、気相重合のいずれも可能である。好ましくは、スラリー重合あるいは気相重合である。また、多段重合も可能である。あるいは、オレフィンを予備重合することも可能である。

【0036】本発明に係るポリオレフィンの製造方法で用いられる重合触媒の使用量については、重合反応系内の遷移金属化合物の濃度で表わすと、通常、10⁻⁸～10⁻²mol/l、好ましくは、10⁻⁷～10⁻³mol/lの範囲であることが望ましい。反応系のオレフィン圧には特に制限はないが、好ましくは、常圧から50kg/cm²Gの範囲であり、重合温度にも制限はないが、好ましくは、-30℃から200℃の範囲である。特に好ましくは、0℃から120℃の範囲である。更に好ましくは、50～90℃である。重合に際しての分子量調節は、公知の手段、例えば温度の選定あるいは水素の導入により行うことができる。

【0037】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明する。なお物性測定に使用した分析機器は下記の通りである。NMRは日本電子製EX-400機を使用し、重クロロホルム中、30℃で測定した。MFR(メルトフロー率)は、JIS K-6760に従い、温度190℃、荷重2.16kgの条件で測定し、HLMFR(ハイロードメルトフロー率)は荷重21.6kgの条件で測定した。MTは、ポリマー粉体を測定サンプルとし、東洋精機製作所製のMT測定器を用い、樹脂温度190℃、押し出し速度1.5mm/分、巻き取り速度6.5m/分、ノズル径2.095mm、ノズル長さ8mmの条件で測定した。分子量(M_n、M_w、M_z)及び分子量分布(M_w/M_n、M_z/M_w)はGPC(Waters社製150C、カラムshodex)を用いて測定した。

【0038】参考例1：アルミノキサンの担体への担持十分に窒素置換した200molフラスコにトルエン50mlとシリカ(クロスフィールド社製ES-70を400℃、8時間焼成したもの)3.0gを加え、この懸濁液にメチルアルミノキサン(東ソーアクゾ社製PMAO、0.37mol/l(A1原子換算)トルエン溶液)7.2mlを加え、室温にて30分攪拌した。その後、減圧条件下溶媒を留去し、固体成分を得た。得られた固体成分は、その33wt%がアルミノキサンであった。

【0039】参考例2：(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(N,N'-ビス(フェニル)ベンズアミディ

ナト) ジルコニウムジクロリドの合成

十分にアルゴンで置換した100m1の容器に、ジフェニルベンズアミジン1.1g (4mmol)を入れ、乾燥トルエン50m1で溶解した。これに、ノルマルブチルリチウム (1.6mol/1ヘキサン溶液) 2.5m1を氷冷下でゆっくり滴下後、室温で3時間攪拌し、リチウム-N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナトのトルエン溶液を得た。十分にアルゴンで置換した200m1の容器を別途用意し、それにペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド1.3g (4mmol)を入れ、乾燥トルエン50m1で溶解した。これに、先のリチウム-N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナトのトルエン溶液の全量を室温で加え、そのまま5時間攪拌した後、反応溶液中の不溶解成分を遠心分離で分離した。溶液部分を15m1の容量になるまで濃縮した後、乾燥ヘキサン7m1を加え、-20℃で10時間放置することで目的の(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド1.6gを淡黄色結晶として得た(収率70%)。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.14-6.89 (15H, m, arom. H), 2.14 (15H, s, Me)。

【0040】参考例3：(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (N, N'-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリドの合成

十分にアルゴンで置換した100m1の容器に、ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ベンズアミジン1.6g (5mmol)を入れ、乾燥トルエン50m1で溶解した。これに、ノルマルブチルリチウム (1.6mol/1ヘキサン溶液) 3.0m1を氷冷下でゆっくり滴下後、室温で3時間攪拌し、リチウム-N, N'-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ベンズアミディナトのトルエン溶液を得た。十分にアルゴンで置換した200m1の容器を別途用意し、それにペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド1.6g (5mmol)を入れ、乾燥トルエン50m1で溶解した。これに、先のリチウム-N, N'-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ベンズアミディナトのトルエン溶液の全量を室温で加え、そのまま5時間攪拌した後、反応溶液中の不溶解成分を遠心分離で分離した。溶液部分を15m1の容量になるまで濃縮した後、乾燥ヘキサン7m1を加え、-20℃で8時間放置することで目的の(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (N, N'-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド1.3gを淡黄色結晶として得た。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.10-6.80 (11H, m, arom. H), 2.22 (12H, s, Ph-Me), 2.03 (15H, s, Cp-Me)。

【0041】参考例4：(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズ

アミディナト)ジルコニウムジクロリドの合成

十分にアルゴンで置換した100m1の容器に、ビス(トリメチルシリル)ベンズアミジン1.3g (5mmol)を入れ、乾燥トルエン50m1で溶解した。これに、ノルマルブチルリチウム (1.6mol/1ヘキサン溶液) 3.1m1を氷冷下でゆっくり滴下後、室温で3時間攪拌し、リチウム-N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナトのトルエン溶液を得た。十分にアルゴンで置換した200m1の容器を別途用意し、それにペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド1.6g (5mmol)を入れ、乾燥トルエン50m1で溶解した。これに、先のリチウム-N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナトのトルエン溶液の全量を室温で加え、そのまま5時間攪拌した後、反応溶液中の不溶解成分を遠心分離で分離した。溶液部分を15m1の容量になるまで濃縮した後、乾燥ヘキサン7m1を加え、-20℃で8時間放置することで目的の(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナト)ジルコニウムジクロリド1.5gを淡黄色結晶として得た。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.41-7.08 (5H, m, arom. H), 2.22 (15H, s, Cp-Me), -0.10 (18H, s, Si-Me)。

【0042】参考例5：(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (N, N'-ビス(フェニル)メチルアミディナト)ジルコニウムジクロリドの合成

十分にアルゴンで置換した100m1の容器に、ジフェニルメチルアミジン2.1g (10mmol)を入れ、乾燥トルエン50m1で溶解した。これに、ノルマルブチルリチウム (1.6mol/1ヘキサン溶液) 6.8m1を氷冷下でゆっくり滴下後、室温で3時間攪拌し、リチウム-N, N'-ビス(フェニル)メチルアミディナトのトルエン溶液を得た。十分にアルゴンで置換した200m1の容器を別途用意し、それにペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド3.9g (12mmol)を入れ、乾燥トルエン50m1で溶解した。これに、先のリチウム-N, N'-ビス(フェニル)メチルアミディナトのトルエン溶液の全量を室温で加え、そのまま5時間攪拌した後、反応溶液中の不溶解成分を遠心分離で分離した。溶液部分を15m1の容量になるまで濃縮した後、-20℃で一夜放置することで目的の(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (N, N'-ビス(フェニル)メチルアミディナト)ジルコニウムジクロリド3.3gを淡黄色結晶として得た(収率65%)。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.35-7.13 (10H, m, arom. H), 2.05 (15H, s, Me), 1.83 (15H, s, Me)。

【0043】実施例1：

触媒の調製

十分に窒素置換した200m1フラスコにトルエン50m1と参考例1で調製した担持型アルミニノキサン3.0g

を加え、この懸濁液に参考例2で合成した（ペントメチルシクロペンタジエニル）（N, N' -ビス（フェニル）ベンズアミディナト）ジルコニウムジクロリド【成分（A）】25mgをトルエン10mlに溶解させた溶液を加え、室温にて20分攪拌した。この時、A1/（A）=400（モル比）であった。その後、減圧条件下溶媒を留去し、固体成分を得た。

エチレンの重合

十分に窒素置換した内容積1.5LのSUS製オートクレーブに、ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）を1.6ml、イソブタン800mlを導入した後、70℃に昇温した。次いで、エチレンを分圧で10kg/cm²になるように導入した。上記で調製した固体成分330mgを圧力40kg/cm²の窒素で圧入することで重合を開始した。混合ガス圧10kg/cm²、70℃にて30分重合を行い、157gのポリエチレンを得た。このポリエチレンの190℃、荷重21.6kgでのMFR（HLMFR）は流出せず、測定不可であった。

【0044】実施例2～3：エチレンの重合

使用した成分（A）の量を表1のように変更した以外は実施例1と同様に行なった。結果は表1に示した。

【0045】比較例1：エチレンの重合

十分に窒素置換した内容積1.5LのSUS製オートクレーブに、ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）を1.6ml、参考例1で調製した担持型アルミニキサン400mg、イソブタン800mlを導入した後、70℃に昇温した。次いで、エチレンを分圧で10kg/cm²になるように導入した。参考例2で調製した（ペントメチルシクロペンタジエニル）（N, N' -ビス（フェニル）ベンズアミディナト）ジルコニウムジクロリド【成分（A）】10mgをトルエン10mlに溶解させた溶液3.3mlを圧力40kg/cm²の窒素で圧入することで重合を開始した。混合ガス圧10kg/cm²、70℃にて30分重合を行い、34gのポリエチレンを得た。このポリエチレンの190℃、荷重21.6kgでのMFR（HLMFR）は流出せず、測定不可であった。

【0046】比較例2：エチレンの重合

十分に窒素置換した内容積1.5LのSUS製オートクレーブに、ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）を1.6ml、イソブタン800mlを導入した後、70℃に昇温した。次いで、エチレンを分圧で10kg/cm²になるように導入した。参考例1で調製した担持型アルミニキサン315mgにトルエン3mlを加えた懸濁液に、参考例2で調製した（ペントメチルシクロペンタジエニル）（N, N' -ビス（フェニル）ベンズアミディナト）ジルコニウムジクロリド【成分（A）】10mgをトルエン10mlに溶解させた溶液2.6mlを室温で1分間接触させた。この接触物を圧

力40kg/cm²の窒素で圧入することで重合を開始した。混合ガス圧10kg/cm²、70℃にて30分重合を行い、61gのポリエチレンを得た。このポリエチレンの190℃、荷重21.6kgでのMFR（HLMFR）は流出せず、測定不可であった。

【0047】実施例4：エチレンの重合

ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）1.6mlの代わりに、ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）とトリイソブチルアルミニウム（TIBAL）のヘキサン溶液（0.5mol 1/1）との2/1の混合溶液を1.6ml使用した以外は、実施例1と同様に行なった。結果は表2に示した。

【0048】実施例5：エチレンの重合

使用した成分（A）の量を表2のように変更した以外は実施例4と同様に行なった。結果は表2に示した。

【0049】実施例6～7：エチレンの重合

エチレンの代わりに表2に記載した濃度の水素/エチレン混合ガスを用いた以外は実施例2と同様に行なった。結果は表2に示した。

【0050】実施例8：エチレンの重合

ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）1.6mlの代わりに、トリノルマルブチルアルミニウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）を1.6ml使用し、エチレンの代わりに表2に記載した濃度の水素/エチレン混合ガスを用いた以外は実施例2と同様に行なった。結果は表2に示した。

【0051】実施例9～11：エチレンの重合

成分（A）として、（ペントメチルシクロペンタジエニル）（N, N' -ビス（フェニル）ベンズアミディナト）ジルコニウムジクロリドの代わりに、表3に記載した化合物を用いた以外は、実施例2と同様に行なった。結果は表3に示した。

【0052】実施例12

触媒の調製

十分に窒素置換した200mlフラスコにメチルアルミニキサン（東ソー・アクゾ社製PMAO、0.37mol 1/1（A1原子換算）トルエン溶液）72ml、トルエン30mlと参考例2で合成した（ペントメチルシクロペンタジエニル）（N, N' -ビス（フェニル）ベンズアミディナト）ジルコニウムジクロリド【成分（A）】49mgをトルエン10mlに溶解させた溶液を加え、室温にて10分攪拌した。この溶液をシリカ（クロスフィルド社製ES-70を400℃、8時間焼成したもの）3.0gにトルエン30mlを加えた懸濁液に加え、室温にて30分攪拌した。その後、減圧条件下溶媒を留去し、固体成分を得た。得られた固体成分は、その33wt%がアルミニキサンであり、A1/（A）=200（モル比）であった。

エチレンの重合

十分に窒素置換した内容積1.5LのSUS製オートクレーブに、ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）1.6mlの代わりに、ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液（0.5mol 1/1）とトリイソブチルアルミニウム（TIBAL）のヘキサン溶液（0.5mol 1/1）との2/1の混合溶液を1.6ml使用した以外は、実施例1と同様に行なった。結果は表2に示した。

一に、ブチルエチルマグネシウムのヘキサン溶液 (0.5 mol/l) を 1.6 ml、イソブタン 8.00 ml を導入した後、70°C に昇温した。次いで、エチレンを分圧で 10 kg/cm² になるように導入した。上記で調製した固体成分 2.90 mg を圧力 4.0 kg/cm² の窒素で圧入することで重合を開始した。混合ガス圧 1.0 kg/cm²、70°C にて 30 分重合を行い、1.67 g のポリ

エチレンを得た。このポリエチレンの 190°C、荷重 2.16 kg での MFR (HLMFR) は流出せず、測定不可であった。

【0053】実施例及び比較例の結果を表にまとめた。

【0054】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
成分(A)	PCAZ	←	←	←	←
成分(B) + 成分(D)	担持型 MAO	←	←	←	←
成分(C)	BEM	←	←	←	←
Al/(A)(モル比)	400	200	100	400	400
水素/エチレン(モル比)	0	0	0	0	0
比活性 (g/g-触媒·hr·atm)	95	132	140	17	39
HLMFR(g/10分)	n. f.	n. f.	n. f.	n. f.	n. f.
Mw($\times 10^{-4}$)	—	—	—	—	—
備考	成分(A)と成分(B)を担持			成分(A)を事前接触	

n. f. : 樹脂が流れず、測定不可

Mw「—」: 実施例の条件では、分子量が高すぎて測定できなかった。

PCAZ : (ペンタメチルシクロペニタジエニル)(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナ)ジルコニウムジクロリド

担持型 MAO : 担持型アルミニキサン

BEM : ブチルエチルマグネシウム

【0055】

【表 2】

表 2

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
成分(A)	PCAZ	←	←	←	←
成分(B) + 成分(D)	担持型 MAO	←	←	←	←
成分(C)	BEM/TIBA	BEM/TIBA	BEM	←	TNBAL
Al/(A)(モル比)	400	200	200	200	200
水素/エチレン(モル比)	0	0	9.1 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻⁴	9.1 × 10 ⁻⁴
比活性 (g/g-触媒·hr·atm)	60	95	140	17	39
HLMFR(g/10分)	n. f.	n. f.	0.43	n. f.	0.85
Mw($\times 10^{-4}$)	—	—	57	137	60
備考	成分(A)と成分(B)を担持				

n. f. : 樹脂が流れず、測定不可

Mw「—」: 実施例の条件では、分子量が高すぎて測定できなかった。

PCAZ : (ペンタメチルシクロペニタジエニル)(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナ)ジルコニウムジクロリド

担持型 MAO : 担持型アルミニキサン

BEM : ブチルエチルマグネシウム

BEM/TIBA : ブチルエチルマグネシウムとトリイソブチルアルミニウムの 2:1(モル比)の混合物

TNBAL : トリノルマルブチルアルミニウム

【0056】

【表 3】

表 3

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
成分(A)	PCAZ2	PCAZ3	PCAZ4	PCAZ
成分(B) + 成分(D)	担持型MAO	←	←	PMAO, シリカ
成分(C)	BEM	←	←	BEM
Al/(A)(モル比)	200	←	←	200
水素/エチレン(モル比)	0	←	←	0
比活性 (g/g・触媒・hr・atm)	114	51	160	116
HLMFR(g/10分)	n. f.	n. f.	n. f.	n. f.
Mw($\times 10^{-4}$)	—	—	—	—
備考	成分(A)と成分(B)を担持			

n. f. : 樹脂が流れず、測定不可

Mw「—」: 実施例の条件では、分子量が高すぎて測定できなかった。

PCAZ : (ベンタメチルシクロペンタジエニル)(N, N'-ビス(フェニル)ベンズアミディナ)ジルコニウムジクロリド

PCAZ2 : (ベンタメチルシクロペンタジエニル)(N, N'-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ベンズアミディナ)ジルコニウムジクロリド

PCAZ3 : (ベンタメチルシクロペンタジエニル)(N, N'-ビス(トリメチルシリル)ベンズアミディナ)ジルコニウムジクロリド

PCAZ4 : (ベンタメチルシクロペンタジエニル)(N, N'-ビス(フェニル)メチラミディナ)ジルコニウムジクロリド

担持型MAO : 担持型アルミニサン

PMAO : 東ソーアクノ社製メチルアルミニサン

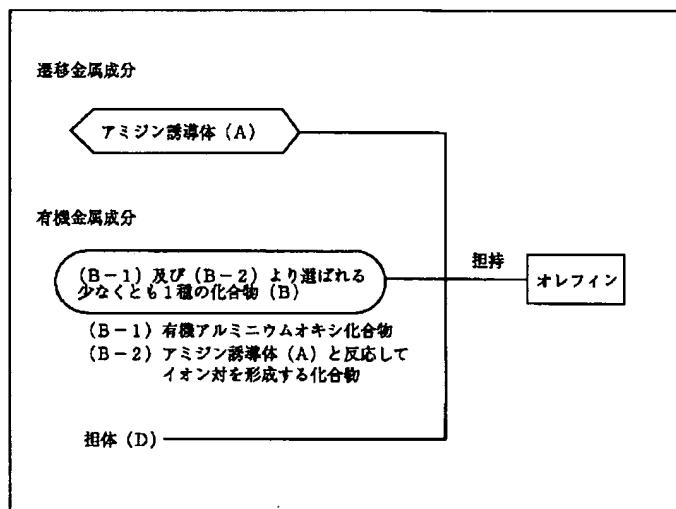
BEM : プチルエチルマグネシウム

【図面の簡単な説明】

一ト図である。

【図1】 本発明方法で使用する触媒調製のフローチャ

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 稲沢 伸太郎

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ

オレフィン株式会社大分研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.